

RESEARCH BULLETIN

No. 260

January 1988

LOOKING FOR CHROMIUM IN 19TH-CENTURY CERAMIC COLOURS

Lynne Sussman
Joy M. Moyle

Part I: Discussion

In the early 1970s, ceramic researchers at Parks Canada somehow acquired the knowledge that certain underglaze colours were "chrome colours"; that is, chromium oxide was deliberately used in their recipes. How we acquired this knowledge is mystifying. No discussion of chromium colours was found in the vast literature on historic ceramics¹. While the chemical content of decorations was not a pressing problem, this discrepancy between our knowledge and our memories was bothersome, and last year I proposed to discover whether we were suffering from delusion or amnesia.

I selected samples of sherds that I felt were probably decorated with chromium as well as smaller samples of sherds with similar colours that I felt were probably not decorated with chromium. The distinction between the two was made not only on the basis of colour but also on the date of the items. All examples suspected of being "chrome colours" were on whiteware and thus dated after 1820. All the examples suspected of not being "chrome colours" were on pearlware or creamware and thus probably dated before 1830. We had reason to believe that the introduction of several new colours took place some time in the 1820s. Underglaze pinks and reds were simply not seen on earlier datable objects; this was true also for certain purples and greens. The same colours were common on objects dating after about 1830. Historical confirmation for these observations comes from Simeon Shaw. In 1829 he wrote

Very recently several of the most eminent Manufacturers have introduced a method of ornamenting Table and Dessert Services, similarly to Tea Services, by the Black Printers using red, brown, and green colours, for beautiful designs of flowers and landscapes;²

Test Results

The tests for chromium were designed and conducted by Joy Moyle of the Conservation Division, Parks Canada. She describes the test procedures and the detailed results in Part 2 of this report. The following is a summary of the results as well as observations on certain groups of objects.

In general, the test results were gratifying. Significant amounts of chromium were found in all the examples that were suspected to be "chrome colours" and, with the exception of one sherd, insignificant amounts of chromium were found in all the examples that were suspected not to be chrome colours.



Environnement
Canada

Parks

Environnement
Canada

Parcs

Cette publication est disponible en français

Observations on Examples with Pink and Red Decoration (See Part II: Table 3)

All of the examples had significant amounts of chromium: from 15 to 64 micrograms per square centimeter. Unless otherwise indicated, all quantities of chromium discussed here represent the difference between the amount of chromium found on a decorated part of the sherd and the amount found on an undecorated part of the sherd.

Neither the hue nor the intensity of the colour was dependant on the amount of chromium alone. For example, two plates had pink-painted decorations which were visually distinct from each other (Munsell value 10RP4/8 and a paler 10RP6/6)³ but whose chromium content was almost the same (24 and 22 micrograms per square centimeter). Conversely, examples decorated in the same colour had widely different amounts of chromium. For example, red transfer-printed items of Munsell value 2.5R3/6 ranged in chromium content from 25 to 64 micrograms per square centimeter, almost the entire range of the sample.

Observations on Examples with Purple Decoration (See Part II: Table 4)

Underglaze purple decoration is rarely found on creamware or pearlware. Only two pearlware examples were tested and the chromium content in both their decorations was negligible. The colours on these two sherds (7.5RP2/2 and 10R3/4) are unlike the colours on any of the whiteware sherds.

Of the twelve whiteware sherds tested, eleven had quantified of chromium ranging from 13 to 92 micrograms per square centimeter. The remaining sherd had a low tested value for chromium, 5 micrograms/ square centimeter, but the decoration of this sherd is unusual in that the pigment has separated into blue and red. I do not know whether or not to consider the decoration on this sherd as an example of a "chrome colour".

Like the red or pink decoration, the hue and intensity of the purple did not depend on the amount of chromium alone. Examples with the same colour decoration (5RP3/6) had chromium values ranging from 13 to 92 micrograms per square centimeter, almost the entire range of the sample.

Observations on Examples with Green Decoration (See Part II: Table 2)

The test results on green decoration were more difficult to interpret than those on the red or purple. There appeared to be a continuous range of chromium values from 0 to 901 micrograms per square centimeter with the creamware and pearlware examples at the low end (0 to 16) and the whiteware examples ranging from 34 to 901 micrograms per square centimeters.

Small amount of chromium (0 to 26) were found on the undecorated parts of most sherds regardless the type of decoration on them. In other words, chromium occurred naturally as an invisible impurity in the fabric or glaze and presumably in non-chrome pigments as well. I hypothesized that chromium in decorations on the pearlware and creamware examples was just such contamination while chromium in decorations on the whiteware examples occurred in significantly higher amounts, thus actively contributing to the colour. I divided the test results into four groups:

1. chromium content from a decorated part of creamware and pearlware sherds.
2. chromium content from an undecorated part of the same sherds.
3. chromium content from a decorated part of the whiteware sherds.
4. chromium content from an undecorated part of the same sherds.

Standard statistical tests were applied to the data. One-way analysis of variance determined whether or not statistically significant differences existed among the mean chromium values of any of the groups. Least-significant-difference revealed where any differences occurred. A significance level of 99.9% was applied.

The results of the statistical tests showed that three groups were not significantly different from each other and one group, number three, was different from all the rest. Thus, the various shades of green on whiteware were all "chrome colours" while various shades of green on pearlware and creamware were not.

As with the other colours, the amount of chromium alone did not change the hue or intensity of the green decoration. In fact, there were examples of green "non-chrome colours" that had exactly the same Munsell value as some green "chrome colours."

Identifying Chromium Colours Visually

The pinks and reds are the only colours that can easily be identified as containing chromium; these colours, in any shade, all contained significant amounts of chromium.

While examples exist of underglaze purple decorations made without chromium, they are relatively rare and have only been noted on pearlware and creamware. On the other hand, examples of purple decoration containing chromium are common on 19th-century ceramics and have only been noted on whiteware. With caution, I would venture that any shade of underglaze purple decoration on whiteware is a "chrome colour" while any shade of purple decoration on pearlware or creamware is not.

The green decoration did not divide as tidily as the pink or purple decorations. In general, green decoration on whiteware contained chromium whereas green decoration on pearlware and creamware did not. However, one of the tested examples was a pearlware sherd with green decoration that contained a large amount of chromium. There is no reason to believe that this is a unique example and it seems likely that there was a period when certain factories were still producing pearlware but had introduced chromium-based pigments for their decorations.

- - -

This project was meant to answer the question: are certain underglaze ceramic colours that appear for the first time after about 1830 "chrome colours", that is, made with chromium oxide. The answer is yes. The very good reason why we wanted to know the answer was curiosity. We were all familiar with the use of metallic oxides as colourants on historic-period ceramics, and the sudden appearance of colours we could not explain technically was disturbing. Knowledge of the technical manufacturing method enhances our understanding generally of the ceramics. It is easier to appreciate objects in terms of the age in which they were produced, their relative cost, and even their aesthetic value if they can be seen against an intelligible background of manufacturing technique.

References Cited

Munsell Color Company

Munsell Book of Color. Baltimore, 1929.

Shaw, Simeon

History of the Staffordshire Potteries. G. Jackson, Hanley, 1829.

Endnotes

1. The literature referred to here is comprised of the secondary sources meant primarily for collectors and amateur scholars. Our education in ceramics

history is based largely on these illustrated books and articles. I have recently found some references to chromium for ceramic colours in technical sources. While these sources indicate that chromium-based colours were known to the pottery industry in the 19th century, their not being illustrated nor even very descriptive makes them unhelpful in identifying 19th-century chromium decoration.

2. Simeon Shaw, *History of the Staffordshire Potteries*, p. 234.
3. Munsell Color Company, *Munsell Book of Color*.

Part II: Analysis

Purpose

The aim of this experiment was to analyze 63 sherds to determine whether the coloured underglaze decoration on a sherd contained a significantly higher concentration of chromium than the uncoloured portion of the same sherd. The underglaze colours analyzed were red, green and purple.

Background

Vauquelin discovered the element chromium in 1797 (Weast 1980, B-7) and since then chromium in the oxide form has become a very common pigment in ceramic glazes. A very versatile colourant, it can produce green, red, pink, purple, orange, brown and black underglaze colours when combined with one or more of the following metal oxides: tin, cobalt, nickel, manganese, iron, zinc, aluminium and alkaline earths. The metal oxides used with chromium oxide to produce the underglaze colours analyzed in this report are discussed in the following paragraphs.

Different hues of green are produced when metal oxides in varying amounts are added to chromium oxide. Table I illustrates the oxides used and the shades of green produced.

Table I
The Hues of Green produced when various
metal oxides are added to chromium oxide

Metal Oxide	Result
Cobalt	0.4% brightens chromium green 0.4% bluish green
Nickel	olive or bronze green
Iron	brownish green
Manganese	olive or brownish green
Calcium or other alkaline earths	bright green (Victoria green)
Zinc	greyish green
Aluminium	lightens chromium green

References (Panicken 1945, 77; Parmelee 1951, 430; Seger 1902, 656).

The production of most of the colours requires the addition of very small amounts of the oxides to the chromium oxide. All of the green chromium colours are more brilliant when they are fired in a strongly reducing kiln.

Chromium will produce a "red" colour with either tin oxide or aluminium oxide (Norton 1970, 218-219; Parmelee 1951; 434-435). Aluminium oxide produces salmon, flesh and pastel pink chromium colours while tin oxide-chromium colours can vary from maroon to pink to violet.

The chrome-tin colour is the most widely used modern underglaze red (Parmelee 1951, 434) and the nature of the pigment has been studied extensively. The red colour is produced when finely divided chromic oxide deposits on tin oxide. The chromic oxide first vaporizes then condenses on a stable tin sphene ($\text{CaO-SnO}_2\text{-SiO}_2$) crystal (Norton 1970, 218) and since the tin is essentially insoluble in most glazes, it retains the pink or maroon colour. The calcium oxide and silica are required to stabilize the colour at elevated temperatures and are also used to brighten the red colour. Up to 25% calcium oxide can be used, but over 25% destroys the colour. Very low concentrations of lime can result in violet and lilac shades. The colour is mainly dependent on the ratio of chromium oxide to tin oxide, if the ratio is 1:5 the colour is green; 1:15 purple, 1:17 to 1:20 red or maroon and 1:25 pink (Hurd 1961, 11). The chrome-tin colours require an oxidizing condition during firing since they are destroyed by reduction.

The nature and behavior of the chrome-aluminium colour is probably analogous to the chrome-tin colour, but, this has not been confirmed (Norton 1970, 219).

Chromium oxide is an important underglaze colourant due to the diversity of colours it can produce. Green, red, pink, purple, orange, brown and black colours all can be produced when this colourant combines with one or more metal oxides. The underglaze colours analyzed in this report were red, green and purple.

Sample Description

Sixty-three coloured underglaze samples were analyzed. These sherds were separated by colour into three main groups: green, purple and red. See Figures 1, 2 and 3. The underglaze decoration on each sherd had been applied by one of four techniques: transfer, hand painting, stamp and sponge. See figures 3, 4, 5, and 6. The ceramics were of three different types - creamware, pearlware and whiteware.

Method

(Appendix I contains detailed sampling, dissolution and analysis procedures)

The sherds were sampled by using a drill press with a tungsten carbide drill bit. Each sherd was sampled in two areas: the most heavily coloured and the non-coloured. See figure 7. The drill hole diameters were measured by calipers under a microscope and the sample areas were calculated from these measurements.

The method used to dissolve the samples was a modified version of the procedure developed by W.J. Price. The W.J. Price method (Price and Whiteside, 1977, 669) was modified by increasing the heating periods and by excluding the ionization buffer.

The grade of chemicals used in the dissolution method are in Appendix II.

The analyses of the samples were performed on a Perkin Elmer atomic absorption spectrophotometer model 460 with a graphite furnace accessory. The volume of sample used in the analysis was 100 microlitres (μl) or less depending on the sample concentration.

Results

The results are in Table 2, 3 and 4. The amount of chromium responsible for the colour is the difference between the coloured and non-coloured areas. Concentrations of chromium were expressed in micrograms chromium per square centimeter ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). The results are interpreted and discussed by Lynne Sussman in Part I of this paper.

Discussion of Method

The concentration of chromium used in underglaze colourants is in the microgram per square centimeter range. One microgram (μg) is 0.000001 or one millionth of a gram and significant contamination can easily occur. The main sources of contamination that were encountered were reagents and implements used in sampling. Contamination occurred when reagent grade hydrofluoric acid was used in the dissolution procedure. It had to be replaced by ultra pure hydrofluoric acid that contains only 0.0003 micrograms per millilitre ($\mu\text{g}/\text{ml}$) chromium. Contamination also occurred when a stainless steel scalpel blade was used to remove sample dust from the drill holes. A bone instrument was fashioned and used instead. All known sources of contamination were minimized.

Ideally the analysis should have been done in triplicate, however, this would have been far too time consuming. Each sherd had a non-coloured sample removed which also acted as a control. Contamination would have shown up in the non-coloured sample results.

Two results, 2E16Z1 and 3T30G1-3, are listed in table 2 as approximate. Sample 2E16Z1 had a vine pattern which required several small drill holes. See figure 8. The amount of green vine taken in each drill hole had to be estimated and therefore the actual concentration of chromium is approximate. The atomic absorption readings for sample 3T30G1-3 were not stable. For photograph of sherd see figure 1. A constituent of the coloured sample produced unstable readings since stable readings returned when the non-coloured portion, other samples and standards were analyzed.

One sample, 9G1B14-13, was analyzed twice with very different results, $71 \mu\text{g Cr}/\text{cm}^2$ and $129 \mu\text{g Cr}/\text{cm}^2$. This discrepancy was due to varying concentrations of pigment per surface area. Samples were taken from the most heavily pigmented area, however, in a sample like 9G1B14-13, these areas are very small and the drilled samples visually contained different amounts of pigment. If the samples from sherd 9G1B14-13 contained approximately the same amount of pigment per unit area then the results would have been similar.

This method of analyzing underglaze colourants involves

- 1) grinding off the sample from the sherd.
- 2) dissolving in a hydrofluoric acid pressure vessel
- 3) analyzing the solution using a graphite furnace attached to an atomic absorption spectrophotometer.

This is obviously a time consuming and delicate method, however, it is also a highly specific and sensitive technique..

References

Bleininger, A.V. (ed.)

1902

The Collected Writings of Hermann August Seger. Easton, PA: The Chemical Publishing Company.

Hurd, B.

1961

Chrome-Tin Pinks and Maroons. American Ceramics Society Bulletin 40, no. 1:11-12.

Norton, F.H.

1970

Fine Ceramics - Technology and Applications. New York: McGraw-Hill.

Panicker, M.K.N.

1945

Faults Found with Various Types of Chrome Greens and the Methods Obviating Them. Trans. Ind. Cer. Soc. V, no. 2:76-78.

Parmelee, C.

1951

Ceramic Glazes. Harmen, C. (ed.). 1973. Boston: Cahners Publishing Company, Inc.

Price, W.J., and P.J. Whiteside

1977

General Method for Analysis of Siliceous Materials by Atomic-absorption Spectrophotometry and Its Application to Macro- and Micro-samples. Analyst 102, 664-671.

Rhodes, D.

1974

Clay and Glazes for the Potter. Revised edition. Radnor, Pa.: Chiton Book Company.

Weast, R. (ed.).

1980.

CRC Handbook of Chemistry and Physics. 60th edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc.

Appendix I

Detailed Sample Preparation and Analysis

A. Sampling Procedure

The following is the detailed procedure that was used to sample every undercolour glaze sherd. Initially the sherd was wiped with a damp kimwipe then examined to determine the best sampling locations. The sample was drilled using a tungsten carbide drill bit that had been previously rinsed with distilled water, dried with a fresh kimwipe and dusted using "phfft" aerosol duster. The drilling was done slowly and steadily thereby minimizing the amount of airborne sample dust. The sample dust was then knocked and then scraped into the digestion bomb (teflon lined - Parr acid digestion bomb) using a bone "knife". The remaining sample dust on the sherd and on the "knife" was washed into the digestion bomb with one millilitre (ml) of distilled water. The sherd was wiped with a kimwipe and dusted using the aerosol. The sample remaining on the drill bit was knocked into the bomb and then any sample still adhered to the drill bit was washed into the digestion bomb with 1 ml of distilled water. The drill bit was then cleaned using a kimwipe and aerosol. The diameter of the drill holes were measured under a stereomicroscope using calipers and the sample area was calculated.

B. Dissolution Procedure

This is the detailed procedure for dissolving the undercolour glaze sample that was sampled by the method already described. All volumes were measured using an Eppendorf pipette.

In a fume hood, 0.5 ml of reagent grade nitric acid (HNO_3) was added to the digestion bomb, followed by 0.5 ml of ultra pure hydrofluoric acid (HF). The digestion bomb was then placed in an oven for approximately 1.5 hours at 160°C . After 1.5 hrs the bomb was removed and cooled by either placing it in the freezer or by running cold water over it. When the container was cool, it was opened and 3 mls of 4% boric acid were added. The bomb was placed back in the oven for approximately 1 hour at 160°C . The bomb was removed and cooled then the contents were transferred to a 50 ml volumetric flask and diluted to that volume. The samples were analyzed as quickly as possible.

C. Sample Analysis

All samples were analyzed for chromium using a graphite furnace attachment model 2100 on a Perkin Elmer model 460 atomic absorption spectrophotometer. Each set of analysis was comprised of 7 samples, coloured and non-coloured samples from 3 sherds and a chemical blank. The chemical blank was prepared by using the dissolution procedure with 2 ml of distilled water instead of the sample and water solution prepared in the sample preparation. Four chromium standards were prepared for each set of analysis, 0.005 ppm, 0.02 ppm and 0.03 ppm. These standards were prepared by diluting 1000 ppm Baker Analyzed Chromium standard with the prepared chemical blank. The standards in 100 ml aliquots, were analyzed by atomic absorption spectrophotometry and the resulting absorbances versus their concentration were plotted to form a calibration curve.

Eppendorf pipettes were used to measure and inject all samples and standards into the graphite furnace. The initial sample volume for all samples was 100 ml, however, this volume had to be reduced for samples with high absorbances could be plotted on the linear portion of the calibration curve.

Appendix II

Description of chemicals and equipment:

- Boric acid - H_3BO_3 Fisher certified A.C.S. cat. A-74
- Chromium 1000 ppm standard Baker analyzed reagent cat. 6926-1
- Hydrofluoric acid - HF Baker Ultrex Ultrapure reagent Cat. 4804
- Nitric acid - HNO_3 Fisher reagent A.C.S. cat. A-200
- Cameron Precision Engineering Co. drill press
- Eppendorf pipettes series 3130
- Nikon stereomicroscope SMZ-10
- Parr acid digestion bomb - teflon lined No 4745
- Peacock hardened stainless steel calipers
- Perkin Elmer
 - atomic Absorption Spectrophotometer model 460
 - graphite furnace model 2100

TABLE 2
Chromium Analysis OF Sherds Containing
Green Underglaze Pigments

Provenience No.	Description of Sherd	Munsell Colour	Concentration of Chromium $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
			non-coloured area	green coloured Area	Difference
9G24D1	creamware saucer	$\frac{10Y}{7/6}$	0	0	0
19H8B4	pearlware cup	$\frac{10Y}{5/4}$	0	0	0
19H10D1	creamware bowl	$\frac{10Y}{5/6}$	0	0	0
19H17A3	pearlware saucer	$\frac{7.5GY}{4/4}$	5	7	2
19H8L2	pearlware cup	$\frac{2.5GY}{5/6}$	2	5	3
9G5B1	pearlware plate	$\frac{10BG}{5/4}$	4	8	4
19H17A2-4	pearlware saucer	$\frac{7.5GY}{6/4}$	5	10	5
19H8V1	pearlware saucer	$\frac{5GY}{5/6}$	8	15	7
2E16R30-35	pearlware bowl	$\frac{7.5G}{2/4}$	4	11	7
19H12A1	pearlware saucer	$\frac{7.5GY}{4/4}$	1	9	8
19H7D6-20	pearlware plate	$\frac{2.5G}{4/8}$	4	14	10
9G11V3	creamware saucer	$\frac{2.5GY}{4/4}$	2	17	15
9G24D1	pearlware cup	$\frac{5GY}{4/6}$	0	16	16
9G31B1-81	whiteware plate	$\frac{5GY}{3/4}$	6	40	34
9G22K1-28	whiteware plate	$\frac{7.5GY}{4/4}$	0	61	61
*9G1B14-13 (A)	whiteware plate	$\frac{7.5BG}{3/4}$	7	78	71
9G1B30-64	whiteware sherd	$\frac{2.5BG}{3/4}$	4	96	92
3T19Z1	bone china saucer	$\frac{10G}{4/8}$	3	98	95
3T33V3-1	whiteware sherd	$\frac{10G}{3/6}$	11	119	108
*9G1B14-13 (B)	whiteware plate	$\frac{7.5BG}{3/4}$	20	149	129
9G25B1-51	whiteware sherd	$\frac{7.5GY}{4/4}$	2	143	141
9G1B28-29	whiteware plate	$\frac{7.5BG}{3/4}$	14	166	152

9G15B4-17	whiteware sherd	$\frac{5GY}{3/4}$	15	169	154
9G22L2-39	whiteware saucer	$\frac{7.5GY}{4/4}$	1	168	167
3T30G1-4	whiteware cup	$\frac{2.5BG}{3/4}$	0	190	190
9G9H2-23	whiteware plate	$\frac{7.5GY}{4/4}$	0	214	214
9G1B2-14	whiteware cup	$\frac{2.5BG}{3/4}$	0	227	227
9G6C1-58	whiteware saucer	$\frac{7.5GY}{4/4}$	1	241	241
9G39B1-432	whiteware plate	$\frac{7.5GY}{3/2}$	13	261	248
2E16Z1	whiteware ewer	$\frac{7.5GY}{4/6}$	approx. 1	approx. 308	approx. 307
9G1B1-45	whiteware sherd	$\frac{10GY}{4/6}$	5	348	343
9G8G14-16	whiteware hollowware	$\frac{7.5GY}{4/6}$	6	354	348
19H2E1	pearlware cup	$\frac{10GY}{3/4}$	2	358	356
3T30G1-3	whiteware plate	$\frac{2.5BG}{3/4}$	approx. 11	approx. 381	approx. 370
9G39B1-431	whiteware sherd	$\frac{7.5GY}{5/8}$	0	569	569
IU1A1-103	whiteware hollowware	$\frac{10GY}{6/6}$	26	760	734
1K40E2-2	whiteware cup	$\frac{10GY}{3/4}$	2	903	901

* two separate analysis (A) & (B)

TABLE 3
Chromium Analysis OF Sherds Containing
Red Underglaze Pigments

Provincence No.	Description of Sherd	Munsell Colour	Concentration of Chromium $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
			non-coloured area	Red coloured Area	Difference
3T30J2-4	whiteware sherd	$\frac{2.5R}{4/8}$	5	20	15
9G1B17-20	whiteware plate	$\frac{10RP}{4/6}$	1	18	17
2E17K3-162	whiteware plate	$\frac{10RP}{6/6}$	0	22	22
9G1B20	whiteware teapot lid	$\frac{2.5R}{3.5/8}$	7	29	22
2E17B2-118	whiteware plate	$\frac{10RP}{4/8}$	3	27	24
9G15D3-28	whiteware sherd	$\frac{2.5R}{3/8}$	4	28	24
9G15N3-398	whiteware saucer	$\frac{2.5R}{3/6}$	0	25	25
9G15L3	whiteware hollowware	$\frac{2.5R}{3/6}$	8	38	30
9G15N3-397	whiteware saucer	$\frac{2.5R}{3/6}$	0	31	31
9G22L2-38	whiteware plate	$\frac{2.5R}{3/8}$	8	43	35
3T30F1-11	whiteware saucer	$\frac{2.5R}{3/8}$	0	38	38
9G15D3-29	whiteware teapot	$\frac{7.5RP}{3/6}$	1	53	52
9G5M3-108	whiteware plate	$\frac{25R}{3/6}$	0	64	64

TABLE 4
Chromium Analysis OF Sherds Containing
Purple Underglaze Pigments

Provincence No.	Description of Sherd	Munsell Colour	Concentration of Chromium $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
			non-coloured area	Purple coloured Area	Difference
2E17C2-51	pearlware saucer	$\frac{7.5\text{RP}}{2/2}$	0	0	0
2E23D16-5	pearlware saucer	$\frac{10\text{R}}{3/4}$	2	7	5
9G15H3-149	whiteware ewer	--	0	5	5
2E15C4-4	whiteware sherd	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	0	13	13
9G1B29-39	whiteware plate	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	5	19	14
9G38A1-98	whiteware sherd	$\frac{5\text{RP}}{3/4}$	7	26	19
9G1B29-40	whiteware saucer	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	3	23	20
9G15A1-15	whiteware sherd	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	2	25	23
9G15C3-37	whiteware saucer	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	3	29	26
1K1P1-66	whiteware cup	$\frac{10\text{PB}}{3/6}$	0	29	29
9G32A1-34	whiteware plate	$\frac{5\text{RP}}{3/4}$	0	35	35
9G5E1-18	whiteware saucer	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	0	51	51
9G13D1-11	whiteware sherd	$\frac{5\text{RP}}{3/4}$	3	66	63
9G7B3-81	whiteware platter	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	4	96	92

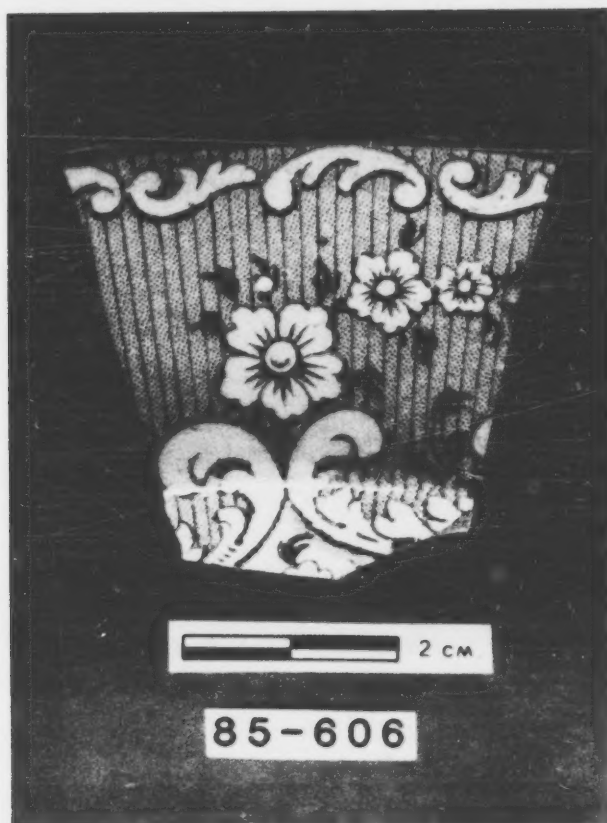


Figure 1. Green transfer plate

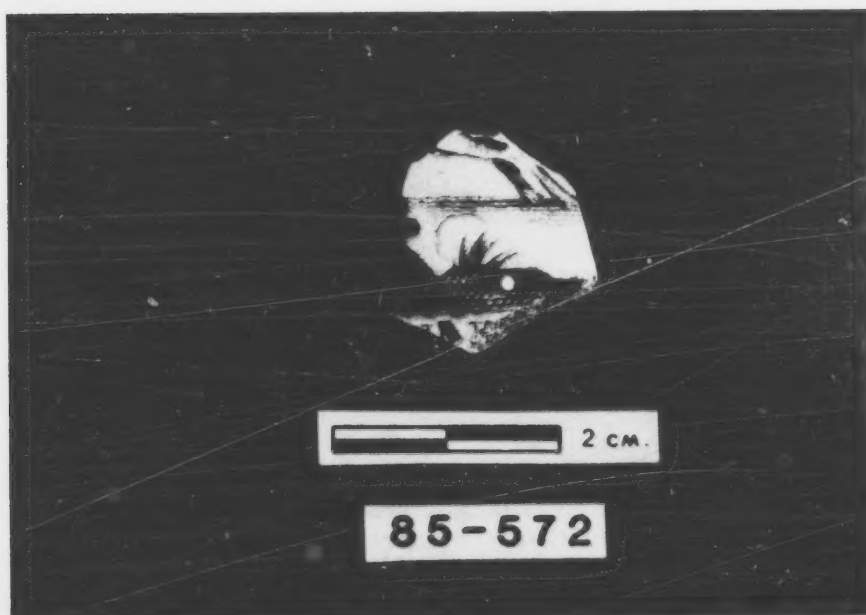


Figure 2. Purple transfer saucer

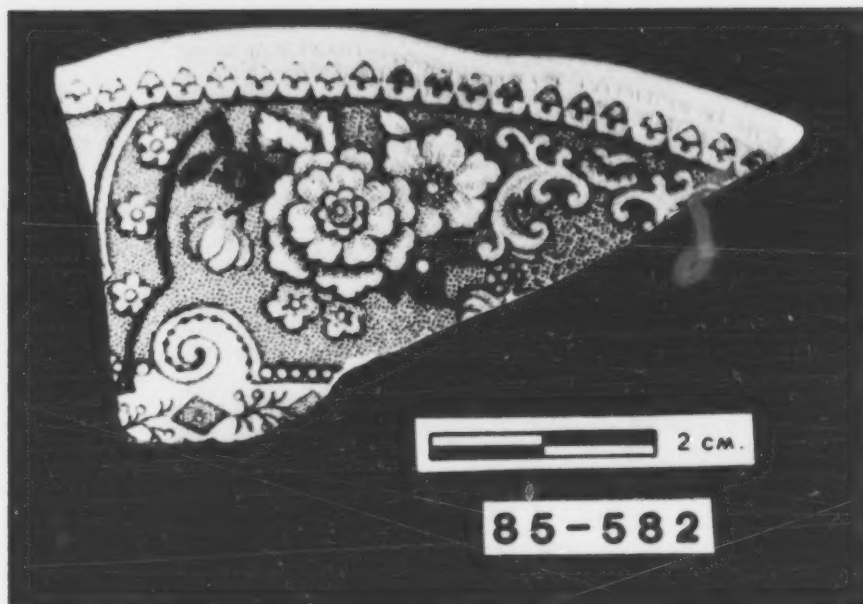


Figure 3. Red transfer plate

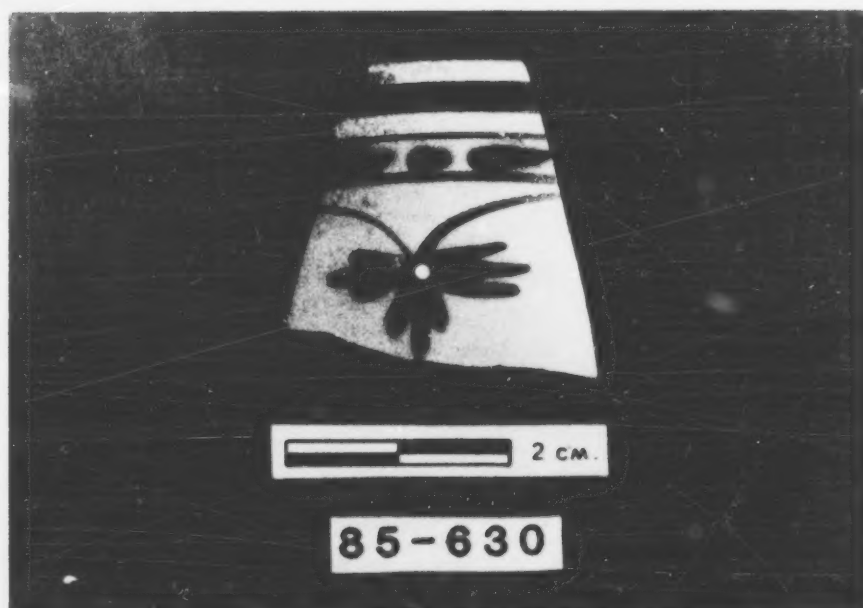


Figure 4. Handpainted pearlware cup



Figure 5. Stamped saucer

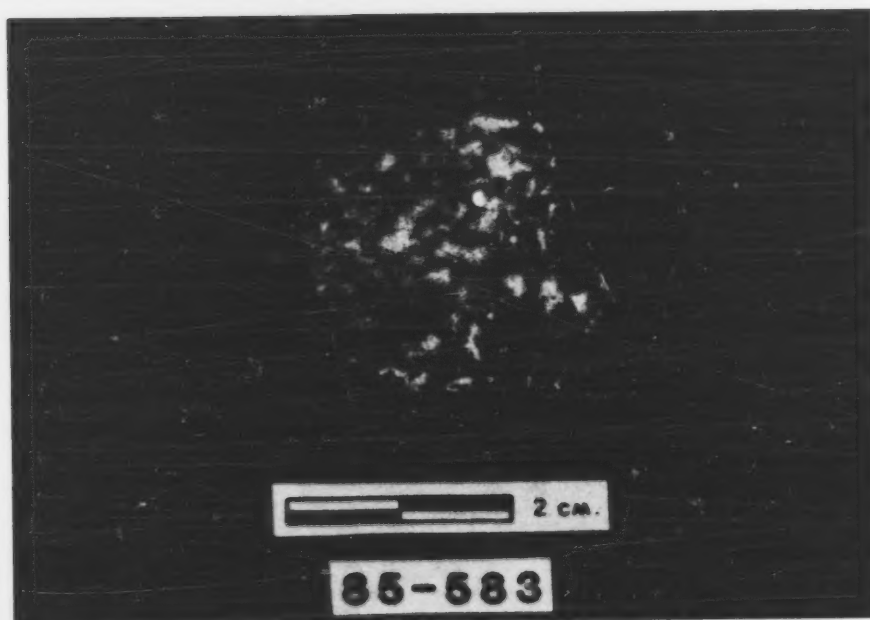


Figure 6. sponged hollowware

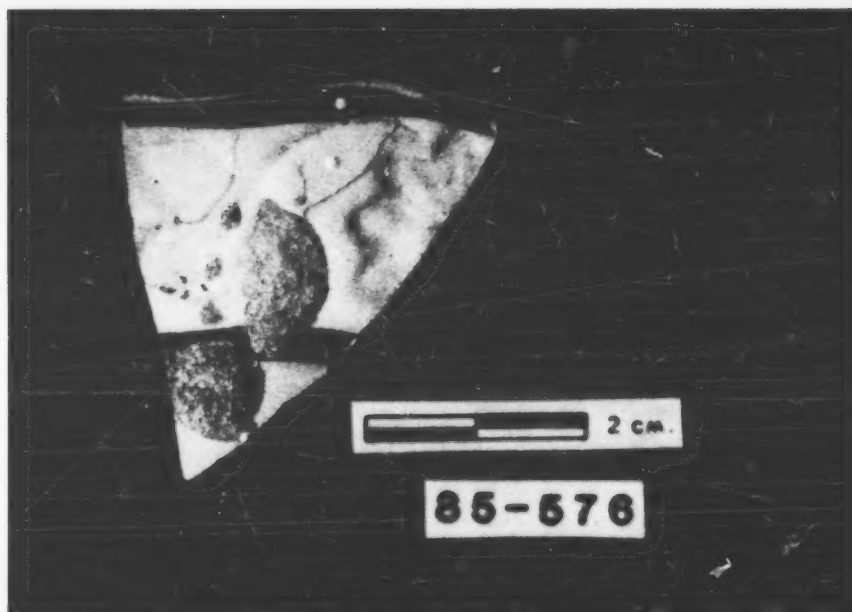


Figure 7. Photograph illustrating sample drill holes.



Figure 8. Photograph of sherd illustrating numerous sample drill holes.

BULLETIN DE RECHERCHES

N° 260

Janvier 1988

À LA RECHERCHE DU CHROME DANS DES COULEURS APPLIQUÉES À DES CÉRAMIQUES DU XIX^e siècle

Lynne Sussman
Joy M. Moyle

Partie I: Discussion

Au début des années 1970, les spécialistes en céramiques de Parcs Canada ont découvert que certaines couleurs peintes sous couverte étaient en réalité des "couleurs de chrome", c'est-à-dire que leur fabrication comportait l'utilisation d'oxyde de chrome. La façon dont nous avons découvert cela est un peu mystérieuse; en effet, il n'est nulle part question, dans la vaste littérature sur les céramiques historiques, des couleurs de chrome¹. Certes, la question de la composition chimique des couleurs n'est pas un problème urgent; toutefois, gênée par la différence entre notre savoir et nos souvenirs, j'ai décidé, l'an dernier, de vérifier si nous souffrions d'illusions ou d'amnésie collectives.

J'ai choisi des échantillons de tessons que je pensais décorés au chrome ainsi que de plus petits échantillons à coloris semblables qui, il me semblait, ne contenaient pas de chrome. La distinction établie entre les deux types a été faite non seulement en fonction de la couleur mais également de l'âge des pièces. Tous les tessons que je pensais décorés aux "couleurs de chrome" provenaient de whiteware et étaient donc postérieurs à 1820, alors que tous les échantillons qui ne semblaient pas contenir de "couleurs de chrome" étaient des pearlware ou des creamware, donc probablement antérieurs à 1830. J'avais des raisons de croire que les années 1820 ont été marquées par l'introduction de plusieurs nouvelles couleurs. En effet, on n'a jamais trouvé de rouges ou de roses peints sous couverte sur des objets antérieurs à 1820; il en va de même pour certains pourpres et certains verts. Ces couleurs étaient cependant couramment utilisées sur les objets postérieurs à 1830 environ. Voici ce qu'a écrit Simeon Shaw en 1829 et qui confirme ces observations:

Tout récemment, plusieurs des fabricants les plus connus ont commencé à utiliser une méthode d'ornementation des services de table et à dessert, comme les services à thé, lancée par les "Black Printers", à superbes motifs de fleurs et de paysages en rouge, brun et vert;²

Résultats des tests

Les tests de détection du chrome ont été mis au point et réalisés par Joy Moyle de la Division de la conservation de Parcs Canada. Elle décrit les méthodes utilisées et les résultats dans la partie II du présent rapport. Vous trouverez ci-dessous un résumé des résultats et des observations sur certains groupes d'objets.

En général, les résultats ont été satisfaisants; en effet, des quantités significatives de chrome ont été découvertes dans tous les échantillons supposément à



Environnement
Canada

Environment
Canada

Parcs

Parks

This publication is available in English

"couleurs de chrome" et, à l'exception d'un cas, seules des quantités non significatives ont été découvertes dans les tessons qui, d'après nous, ne comportaient pas de "couleurs de chrome".

Tessons à motifs décoratifs rouges et roses (voir partie II, tableau 3)

Tous les échantillons choisis renfermaient des quantités significatives de chrome, soit de 15 à 64 microgrammes par centimètre carré. À moins de précisions contraires, toutes les quantités de chrome dont il est question ici représentent la différence entre la quantité de chrome présente sur la portion décorée du tesson et la quantité trouvée sur la portion non décorée.

Ni la teinte de la couleur, ni son intensité, n'étaient liées à la seule quantité de chrome. Par exemple, deux assiettes portaient des motifs peints en rose dont la couleur était différente d'une assiette à l'autre (valeur de Munsell de 10RP4/8 et valeur plus pâle de 10RP6/6)³ mais leur teneur en chrome était à peu près identique (24 et 22 microgrammes par centimètre carré). Au contraire, des tessons décorés de la même couleur présentaient des teneurs en chrome très différentes. Ainsi, des objets décorés par décalcomanie en rouge et dont les valeurs de Munsell étaient de 2,5R3/6 présentaient des teneurs en chrome variant de 25 à 64 microgrammes par centimètre carré, ce qui correspond à presque toute l'étendue de l'échantillon.

Tessons à motifs décoratifs pourpres (voir partie II: tableau 4)

Le creamware et le pearlware sont rarement décorés de pourpre peint sous couverte. Seuls deux tessons de pearlware ont fait l'objet d'analyses et la teneur en chrome des motifs décoratifs était négligeable dans les deux cas. Les couleurs de ces deux tessons (7,5RP2/2 et 10R3/4) sont différentes des couleurs que l'on retrouve sur tous les tessons de whiteware.

Des douze tessons de whiteware analysés, onze présentaient des teneurs en chrome variant de 13 à 92 microgrammes par centimètre carré. Je ne sais quoi penser du douzième tesson, dont la teneur en chrome est faible (5 microgrammes/centimètre carré), puisque le pigment s'est décomposé en ses deux éléments, le bleu et le rouge.

Comme pour les motifs décoratifs rouges et roses, la teinte et l'intensité du pourpre ne dépendaient pas de la seule quantité de chrome. Des tessons dont les motifs décoratifs étaient de même couleur (5RP3/6) présentaient des teneurs en chrome variant de 13 à 92 microgrammes par centimètre carré, ce qui correspond à presque toute l'étendue des teneurs observées.

Tessons à motifs décoratifs verts (voir partie II: tableau 2)

Les résultats des tests réalisés sur les tessons verts étaient plus difficiles à interpréter que ceux réalisés sur les tessons rouges et pourpres. L'étendue des teneurs en chrome semblait varier de façon continue entre 0 et 901 microgrammes par centimètre carré, les creamware et les pearlware se situant au bas de la gamme (0 à 16) et les whiteware présentant des teneurs de 34 à 901 microgrammes par centimètre carré.

Des petites quantités de chrome (0 à 26) ont été observées sur les portions non décorées de la plupart des tessons, peu importe le type de motif décoratif. En d'autres mots, du chrome était présent sous forme d'impureté naturelle invisible dans le matériau ou la glaçure et probablement dans les pigments sans chrome également. J'ai fait l'hypothèse suivante: le chrome présent dans les motifs décoratifs des tessons de pearlware et de creamware reflétait une telle contamination alors que le chrome des motifs décoratifs des échantillons de whiteware, en quantité plus importante, contribuait activement à la couleur. J'ai classé les résultats en quatre groupes:

1. teneur en chrome d'une portion décorée de tessons de creamware et de pearlware;
2. teneur en chrome d'une portion non décorée des mêmes tessons;
3. teneur en chrome d'une portion décorée des tessons de whiteware;
4. teneur en chrome d'une portion non décorée des mêmes tessons.

Les données ont été soumises à des tests statistiques courants. L'analyse de la variance unilatérale a permis de déterminer s'il existait ou non des différences statistiquement significatives entre les teneurs moyennes de chacun des groupes. La plus petite différence significative permettait de repérer les différences. Un niveau de signification de 99,9 % a été utilisé.

Les résultats des analyses statistiques ont montré que trois des groupes n'étaient pas significativement différents les uns des autres et que l'autre (numéro 3) était différent de tous les autres. Ainsi, les diverses teintes de vert sur les whiteware étaient toutes "des couleurs de chrome" alors que les teintes de vert des pearlware et des creamware ne l'étaient pas.

Comme pour les autres couleurs, la quantité de chrome seule ne faisait pas varier la teinte ou l'intensité des motifs décoratifs verts. En fait, certains échantillons de "couleur sans chrome" verts avaient exactement la même valeur de Munsell que certains motifs à "couleurs de chrome" verts.

Identification visuelle des couleurs de chrome

Les rouges et les roses sont les seules couleurs faciles à identifier comme couleurs de chrome; ces couleurs, peu importe la teinte, contenaient toutes des quantités significatives de chrome.

Bien qu'il y ait des échantillons à motifs décoratifs pourpres peints sous couverte ne renfermant pas de chrome, ils sont relativement rares et n'ont été notés que sur les pearlware et les creamware. Par contre, les exemples de motifs décoratifs pourpres contenant du chrome sont courants sur les céramiques du XIX^e siècle et n'ont été remarqués que sur les whiteware. Je me risquerais donc à dire que toute teinte de motifs décoratifs pourpres peints sous couverte sur du whiteware est une "couleur de chrome" alors que toute teinte de motifs décoratifs pourpres peints sur du pearlware ou du creamware ne l'est pas.

Dans le cas des motifs décoratifs verts, la distinction n'est pas aussi évidente. En général, les motifs décoratifs verts sur le whiteware renfermaient du chrome alors que les motifs décoratifs verts sur le pearlware et le creamware n'en contenaient pas. Cependant, l'un des échantillons analysés, un tesson de pearlware à motifs décoratifs verts, renfermait une grande quantité de chrome. Il n'y a aucune raison de croire qu'il s'agit là d'un exemple unique et il semble probable qu'à une certaine période, des usines fabriquaient encore du pearlware mais avaient commencé à utiliser des pigments à base de chrome pour les décorations.

Le présent rapport visait à répondre à la question suivante: se peut-il que certaines couleurs peintes sous couverte sur de la céramique et apparaissant pour la première fois après 1830 environ soient des "couleurs de chrome", c'est-à-dire des couleurs renfermant de l'oxyde de chrome. La réponse est oui. En fait cette étude a été menée par curiosité. Nous connaissions tous bien l'utilisation d'oxyde métallique colorant sur les céramiques de la période historique, et l'apparition soudaine de couleurs que nous n'étions pas capables d'expliquer techniquement nous intriguait. La connaissance des méthodes techniques de fabrication permet d'accroître notre connaissance générale du domaine de la céramique. Il est plus facile d'apprécier un objet en termes de l'époque à laquelle il a été produit, de son coût relatif et même de sa valeur esthétique, si l'on comprend bien la technique de sa fabrication.

Sources citées

Munsell Color Company

Munsell Book of Color, Baltimore, 1929

Shaw, Simeon

History of the Staffordshire Potteries, Hanley, G. Jackson, 1829.

Notes

1. La littérature dont il est question ici comprend les ouvrages à l'usage des collectionneurs et des amateurs érudits. Nos connaissances dans le domaine de l'histoire de la céramique ont largement été tirées de ces livres et articles illustrés. J'ai récemment trouvé dans des ouvrages techniques des références au chrome dans les couleurs utilisées pour décorer la céramique. Même si ces ouvrages précisent qu'au XIX^e siècle l'industrie de la poterie connaissait les couleurs à base de chrome, comme ils ne sont pas illustrés et qu'ils ne comportent pas beaucoup de descriptions, ils sont peu utiles pour l'identification des motifs décoratifs au chrome du XIX^e siècle.
2. Simeon Shaw, History of the Staffordshire Potteries, p. 234.
3. Munsell Color Company, Munsell Book of Color.

Partie II: Analyse

Objectif

L'objectif de la présente expérience était d'analyser 63 tessons afin de déterminer si les motifs décoratifs colorés, peints sous couverte, renfermaient une teneur en chrome significativement plus élevée que la portion non colorée du même tesson. Les couleurs analysées étaient le rouge, le vert et le pourpre.

Historique

Vauquelin a découvert l'élément chrome en 1797 (Weast 1980, B-7) et depuis lors le chrome sous sa forme d'oxyde est devenu un pigment couramment utilisé dans les glaçures de céramique. Ce pigment permet de produire diverses couleurs: vert, rouge, rose, pourpre, orange, brun et noir pour la peinture sous couverte lorsqu'on le combine avec un ou plusieurs des oxydes métalliques suivants: étain, cobalt, nickel, manganèse, fer, zinc, aluminium et terres alcalines. Nous traitons dans les paragraphes suivants des oxydes métalliques utilisés avec l'oxyde de chrome pour produire les couleurs utilisées en peinture sous couverte.

Des oxydes métalliques ajoutés en quantité variable à l'oxyde de chrome produisent des teintes différentes de vert. Le tableau 1 présente les oxydes utilisés et les teintes de vert produites.

Tableau 1
Teintes de vert produites
par ajouts de divers oxydes métalliques à l'oxyde de chrome

Oxyde métallique	Résultats
Cobalt	moins de 0,4 % pâlit le vert de chrome plus de 0,4 % vert bleuâtre
Nickel	vert olive ou de bronze
Fer	vert brônâtre
Manganèse	vert olive ou brunâtre
Calcium ou autres terres alcalines	vers clair (vert permanent)
Zinc	vert gris
Aluminium	pâlit le vert de chrome

Sources: Panicken 1945, 77; Parmelee 1951, 430; Seger 1902, 656.

La production de la plupart des couleurs nécessite l'ajout de très petites quantités des oxydes à l'oxyde de chrome. Toutes les couleurs de vert de chrome deviennent plus brillantes si elles sont chauffées dans un four très réducteur.

Le chrome produira un couleur "rouge" si l'on y ajoute de l'oxyde d'étain ou de l'oxyde d'aluminium (Norton 1970, 218-219; Parmelee 1951, 434-435). L'oxyde d'aluminium produit des roses saumon, peau et pastel de chrome alors que l'oxyde d'étain peut produire des couleurs qui varient de bordeaux à rose à violet.

La couleur de chrome obtenue par l'ajout d'étain est le pigment rouge le plus couramment utilisé à l'heure actuelle pour la peinture sous couverte (Parmelee 1951, 434) et la nature de ce pigment a été beaucoup étudiée. La couleur rouge est produite au moment où de très petites particules d'oxyde chromique se déposent sur l'oxyde d'étain. L'oxyde de chrome se vaporise d'abord puis se condense sur un cristal de sphène ($\text{CaO-SnO}_2\text{-SiO}_2$) d'étain stable (Norton 1970, 218) et puisque l'étain est essentiellement insoluble dans la plupart des glaçures, il y retient sa couleur rose ou bordeaux. L'oxyde de calcium et la silice sont nécessaires pour stabiliser la couleur à des températures élevées et sont également utilisées pour éclaircir le rouge. On peut utiliser jusqu'à 25 % d'oxyde de calcium; en utiliser plus détruit la couleur. L'ajout de très faibles concentrations de chaux peut donner des teintes de violet et de lilas. La couleur obtenue est essentiellement fonction du rapport oxyde de chrome/oxyde d'étain; en effet si le rapport est de 1/5 la couleur obtenue est verte, 1/15 pourpre, 1/17 à 1/20 rouge ou bordeaux, et 1/25 rose (Hurd 1961, 11). Les couleurs chrome-étain nécessitent des conditions oxydantes durant la cuisson puisque la réduction les détruit.

La nature et le comportement de la couleur obtenue par ajout d'aluminium au chrome sont probablement analogues à ceux de la couleur à base d'étain, mais cela n'a pas été confirmé (Norton 1970, 219).

L'oxyde de chrome est un important colorant des peintures utilisées sous couverte à cause de la diversité de couleurs qu'il peut produire. En effet, on peut obtenir du vert, du rouge, du rose, du pourpre, de l'orange, du brun et du noir par l'ajout de ce colorant à un ou plusieurs oxydes métalliques.

Les couleurs analysées ici sont le rouge, le vert et le pourpre.

Description des échantillons

Nous avons analysé 63 échantillons colorés par peinture sous couverte. Ces tessons ont été séparés en trois groupes principaux selon la couleur verte, pourpre et rouge (voir les figures 1, 2 et 3). Le motif décoratif peint sous couverte sur chacun des tessons a été appliqué par l'une ou l'autre des quatre techniques suivantes: décalcomanie, peinture à la main, impression et utilisation d'éponge (voir les figures 3, 4, 5 et 6). Les céramiques étaient de trois types distincts: creamware, pearlware et whiteware.

Méthode

(On trouvera, en détail, à l'annexe I les techniques d'échantillonnage, de dissolution et d'analyse utilisées).

Les tessons ont été échantillonnés à l'aide d'une perceuse à colonne munie d'une mèche de carbure de tungstène. Chacun des tessons a été échantillonné à deux endroits: la portion la plus colorée et une portion non colorée (voir figure 7). Les diamètres des trous forés ont été mesurés avec un calibre d'épaisseur sous un microscope et les superficies échantillonnées calculées à partir de ces mesures.

La technique utilisée pour dissoudre les échantillons est une version modifiée, par augmentation des périodes de réchauffement et exclusion de la solution tampon d'ionisation, de la méthode mise au point par W.J. Price (Price et Whiteside, 1977, 669).

La teneur des substances chimiques utilisées lors de la dissolution est donnée à l'annexe II.

Les analyses des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à absorption atomique Perkin Elmer modèle 460 muni d'un four à graphite. Le volume d'échantillon utilisé était de 100 microlitres (μ l) ou moins selon la teneur de l'échantillon.

Résultats

Les résultats sont donnés aux tableaux 2, 3 et 4. La quantité de chrome renfermé dans les couleurs est la différence entre les valeurs obtenues pour les portions colorées et les portions non colorées. Les concentrations de chrome ont été exprimées en microgrammes de chrome par centimètre carré (μ g/cm²). Les résultats sont présentés et interprétés par Lynne Sussman dans la partie I du présent rapport.

Observations sur la méthode

La teneur en chrome utilisée dans des colorants de peinture sous couverte est de l'ordre du microgramme par centimètre carré. Un microgramme (μ g) représente 0,000001 ou un millionième de gramme et une contamination significative peut facilement se produire. Les principales sources de contamination observées étaient les agents réactifs et les outils utilisés lors de l'échantillonnage. Il y a eu contamination lorsque nous avons utilisé, lors de la dissolution, de l'acide hydrofluorique qualité réactif. Nous avons dû remplacer cet acide par de l'acide hydrofluorique extrêmement pur ne renfermant que 0,0003 microgrammes par millilitre (μ g/ml) de chrome. Il y a également eu contamination lorsque nous avons utilisé un scalpel à lame en acier inoxydable pour enlever la poussière d'échantillon dans les trous forés. Nous avons donc fabriqué un instrument en os que nous avons utilisé à la place. Toutes les sources connues de contamination ont ainsi été minimisées.

Idéalement, l'analyse aurait dû être répétée trois fois, mais cela aurait pris beaucoup de temps. Nous avons prélevé un échantillon non coloré sur chacun des tessons qui a servi d'échantillon contrôle. En effet, la contamination serait également apparue dans les résultats pour les échantillons non colorés.

Deux des résultats obtenus (échantillons 2E16Z1 et 3T30G1-3) présentés au tableau 2, sont approximatifs. Parce que l'échantillon 2E16Z1 était orné d'un motif de vigne, plusieurs petits trous ont dû y être forés (voir figure 8). La quantité de

vigne verte prélevée dans chacun des trous ayant dû être estimée, la concentration réelle de chrome est approximative. Les mesures d'absorption atomique de l'échantillon 3T30G1-3 n'étaient pas stables (voir photographie du tesson, figure 1). C'est une composante de l'échantillon coloré qui était la cause des lectures variables obtenues étant donné que les lectures sont redevenues stables lorsque la portion non colorée, d'autres échantillons et des échantillons étalons ont été analysés.

Un échantillon, le 9G1B14-13, analysé deux fois, a présenté des résultats très différents: $71 \mu\text{g Cr/m}^2$ et $129 \mu\text{g Cr/cm}^2$. Cet écart était causé par des teneurs variables de pigments sur la superficie. Les échantillons ont été prélevés dans la zone la plus fortement pigmentée; cependant, dans un échantillon comme le 9G1B14-13, ces zones sont très petites et l'échantillon foré contenait visuellement des quantités différentes de pigments. Si les échantillons provenant du tesson 9G1B14-13 avaient renfermé à peu près la même quantité de pigments par superficie, les résultats auraient été semblables.

Cette méthode d'analyse des colorants de peinture sous couverte comporte:

- 1) le prélèvement d'un échantillon du tesson par broyage;
- 2) la dissolution de l'échantillon dans un récipient sous pression d'acide hydrofluorique;
- 3) l'analyse de la solution à l'aide d'un four à graphite relié à un spectrophotomètre d'absorption atomique.

Il s'agit évidemment d'une technique délicate et longue à réaliser, mais très précise et sensible.

Sources

Bleining, A.V. (éd)

1902

The Collected Writings of Hermann August Seger, Easton, PA, The Chemical Publishing Company.

Hurd, B.

1961

Chrome-Tin Pinks and Maroons, American Ceramics Society Bulletin, 40, n° 1, 11-12.

Norton, F.H.

1970

Fine Ceramics - Technology and Applications, New York, McGraw-Hill.

Panicker, M.K.N.

1945

"Faults Found with Various Types of Chrome Greens and the Methods Obviating Them", Trans. Ind. Cer. Soc., V, n° 2, 76-78.

Parmelee, C.

1951

Ceramic Glazes, Harman, C. (éd.), 1973. Boston, Cahners Publishing Company, Inc.

Price, W.J. et P.J. Whiteside

1977

"General Method for Analysis of Siliceous Materials by Atomic-absorption Spectrophotometry and Its Application to Macro- and Micro-samples", Analyst, 102, 664-671.

Rhodes, D.

1974

Clay and Glazes for the Potter, Éd. rev. Radnor, PA, Chilton Book Company.

Weast, R., éd.

1980

CRC Handbook of Chemistry and Physics. 60^e éd. Boca Raton, Fla., CRC Press, Inc.

Annexe I

Détails de la préparation et de l'analyse de l'échantillon

A. Technique d'échantillonnage

Nous décrivons ci-dessous en détail la technique utilisée pour échantillonner chacun des tessons. On a commencé par essuyer le tesson à l'aide d'un chiffon en papier kim humide, puis on l'a examiné pour déterminer les meilleurs endroits à échantillonner. On a foré l'échantillon à l'aide d'une mèche de carbure de tungstène rincée au préalable à l'eau distillée, séchée avec un kim sec et époussetée à l'aide d'un aérosol à jet de gaz. Le forage a été réalisé très lentement, d'un mouvement régulier, de manière à minimiser la quantité de poussière dans l'air. La poussière d'échantillon a été ramassée, puis à l'aide d'un "couteau" en os, amenée dans une bombe à digestion (bombe Parr à digestion acide doublée de téflon). Le reste de la poussière sur le tesson et sur le "couteau" a été rincé à l'aide d'un millilitre (ml) d'eau distillée, recueillie ensuite dans la bombe à digestion. L'échantillon a été essuyé avec un kim et épousseté avec l'aérosol. L'échantillon qui restait sur la mèche a été également mis dans la bombe et tout ce qui était resté collé à la mèche a été rincé à l'aide d'un ml d'eau distillée, et placé ensuite dans la bombe. La mèche a ensuite été nettoyée avec un chiffon kim et l'aérosol. Le diamètre des trous forés a été mesuré avec un calibre d'épaisseur sous stéréomicroscope et la superficie échantillonnée ainsi calculée.

B. Technique de dissolution

Il s'agit de la technique détaillée de dissolution de l'échantillon de glaçure, prélevé par la méthode décrite précédemment. Tous les volumes ont été mesurés à l'aide d'une pipette Eppendorf.

Sous une hotte, on a ajouté à la bombe à digestion 0,5 ml d'acide nitrique (HNO_3) qualité réactif puis 0,5 ml d'acide hydrofluorique (HF) ultra pur. La bombe à digestion a ensuite été placée dans un four environ 1,5 heure à 160°C. On l'a ensuite retirée et refroidie soit en la plaçant dans le congélateur, soit en faisant couler de l'eau froide sur elle. Une fois le récipient froid, il a été ouvert et 3 ml d'acide borique à 4 % ont été ajoutés. La bombe a été remise dans le four pendant environ une heure à 160°C, après quoi elle a été retirée et refroidie; son contenu a été transféré à un flacon volumétrique de 50 ml et dilué à ce volume. Les échantillons ont été analysés aussi rapidement que possible.

C. Analyse des échantillons

On a déterminé la teneur en chrome de tous les échantillons à l'aide d'un four au graphite modèle 2100 et d'un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer modèle 460. Chacune des séries d'analyses portait sur sept échantillons, soit des échantillons colorés et non colorés provenant de trois tessons et un blanc de réactif. Le blanc de réactif a été préparé en utilisant la méthode de dissolution avec 2 ml d'eau distillée au lieu d'utiliser l'échantillon et la solution d'eau. Quatre étalons de

chrome ont été préparés pour chacune des séries d'analyses, un blanc de réactif et des solutions à 0,005 ppm, 0,02 ppm et 0,03 ppm. Ces étalons ont été préparés en diluant 1000 ppm d'étalon Baker de chrome avec le blanc de réactif préparé. Les étalons, divisés en parties aliquotes de 100 ml, ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique et une courbe d'étalonnage a été tracée sous forme des absorbances obtenues en fonction de la teneur.

Des pipettes Eppendorf ont été utilisées pour mesurer tous les échantillons et étalons et les injecter dans le four de graphite. Le volume initial d'échantillonnage était de 100 ml, cependant, on a diminué ce volume pour des échantillons à absorbances élevées afin qu'ils puissent être placés sur la portion linéaire de la courbe d'étalonnage.

Annexe II

Description des substances chimiques et équipements utilisés:

- Acide borique (H_3BO_3) Fisher, certifié A.C.S., n° de catalogue A-74.
- Chrome 1000 ppm, réactif Baker étalonné, n° de catalogue 6926-1.
- Acide hydrofluorique (HF), réactif Baker Ultrapure Ultrex, n° de catalogue 4804.
- Acide nitrique (NHO_3) réactif Fisher A.C.S., n° de cat. A-200.
- Perceuse à colonne Cameron Precision Engineering Co.
- Pipettes Eppendorf, série 3130.
- Stéréomicroscope SMZ-10 Nikon.
- Bombe Parr à digestion acide doublée de téflon, n° 4745.
- Calibres d'épaisseur Peacock en acier inoxydable durci.
- Spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer, modèle 460.
- Four à graphite Perkin Elmer modèle 2100.

Traduit par le Secrétariat d'Etat

Tableau 2
Détermination de la teneur en chrome de tessons renfermant des pigments
Verts de peinture sous couverte

Numéro de l'échantillon	Description du tesson	Couleur de Munsell	Teneur en chrome $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		Différence
			Zone non colorée	Zone colorée en vert	
9G24D1	soucoupe de creamware	$\frac{10Y}{7/6}$	0	0	0
19H8B4	tasse de pearlware	$\frac{10Y}{5/4}$	0	0	0
19H10D1	bol de creamware	$\frac{10Y}{5/6}$	0	0	0
19H17A3	soucoupe de pearlware	$\frac{7.5GY}{4/4}$	5	7	2
19H8L2	tasse de pearlware	$\frac{2.5GY}{5/6}$	2	5	3
9G5B1	assiette de pearlware	$\frac{10BG}{5/4}$	4	8	4
19H17A2-4	soucoupe de pearlware	$\frac{7.5GY}{6/4}$	5	10	5
19H8V1	soucoupe de pearlware	$\frac{5GY}{5/6}$	8	15	7
2E16R30-35	bol de pearlware	$\frac{7.5G}{2/4}$	4	11	7
19H12A1	soucoupe de pearlware	$\frac{7.5GY}{4/4}$	1	9	8
19H7D6-20	assiette de pearlware	$\frac{2.5G}{4/8}$	4	14	10
9G11V3	soucoupe de creamware	$\frac{2.5GY}{4/4}$	2	17	15
9G24D1	tasse de pearlware	$\frac{5GY}{4/6}$	0	16	16
9G31B1-81	assiette de whiteware	$\frac{5GY}{3/4}$	6	40	34
9G22K1-28	assiette de whiteware	$\frac{7.5GY}{4/4}$	0	61	61
*9G1B14-13 (A)	assiette de whiteware	$\frac{7.5BG}{3/4}$	7	78	71
9G1B30-64	tesson de whiteware	$\frac{2.5BG}{3/4}$	4	96	92
3T19Z1	soucoupe de bone china	$\frac{10G}{4/8}$	3	98	95
3T33V3-1	tesson de whiteware	$\frac{10G}{3/6}$	11	119	108
*9G1B14-13 (B)	assiette de whiteware	$\frac{7.5BG}{3/4}$	20	149	129
9G25B1-51	tesson de whiteware	$\frac{7.5GY}{4/4}$	2	143	141
9G1B28-29	assiette de whiteware	$\frac{7.5BG}{3/4}$	14	166	152

9G15B4-17	tesson de whiteware	$\frac{5GY}{3/4}$	15	169	154
9G22L2-39	soucoupe de whiteware	$\frac{7.5GY}{4/4}$	1	168	167
3T30G1-4	tasse de whiteware	$\frac{2.5BG}{3/4}$	0	190	190
9G9H2-23	assiette de whiteware	$\frac{7.5GY}{4/4}$	0	214	214
9G1B2-14	tasse de whiteware	$\frac{2.5BG}{3/4}$	0	227	227
9G6C1-58	soucoupe de whiteware	$\frac{7.5GY}{4/4}$	1	241	241
9G39B1-432	assiette de whiteware	$\frac{7.5GY}{3/2}$	13	261	248
2E16Z1	aiguière de whiteware	$\frac{7.5GY}{4/6}$	approx. 1	approx. 308	approx. 307
9G1B1-45	tesson de whiteware	$\frac{10GY}{4/6}$	5	348	343
9G8G14-16	hollowware de whiteware	$\frac{7.5GY}{4/6}$	6	354	348
19H2E1	tasse de pearlware	$\frac{10GY}{3/4}$	2	358	356
3T30G1-3	assiette de whiteware	$\frac{2.5BG}{3/4}$	approx. 11	approx. 381	approx. 370
9G39B1-431	tesson de whiteware	$\frac{7.5GY}{5/8}$	0	569	569
IU1A1-103	hollowware de whiteware	$\frac{10GY}{6/6}$	26	760	734
1K40E2-2	tasse de whiteware	$\frac{10GY}{3/4}$	2	903	901

* deux analyses distinctes (A) & (B)

Tableau 3
Détermination de la teneur en chrome de tessons renfermant des pigments
rouges à peinture sous couverte

Numéro de l'échantillon	Description du tesson	Couleur de Munsell	Teneur en chrome $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		Différence
			Zone non colorée	Zone colorée en rouge	
3T30J2-4	tesson de whiteware	$\frac{2.5R}{4/8}$	5	20	15
9G1B17-20	assiette de whiteware	$\frac{10RP}{4/6}$	1	18	17
2E17K3-162	assiette de whiteware	$\frac{10RP}{6/6}$	0	22	22
9G1B20	couvercle de théière de whiteware	$\frac{2.5R}{3.5/8}$	7	29	22
2E17B2-118	assiette de whiteware	$\frac{10RP}{4/8}$	3	27	24
9G15D3-28	tesson de whiteware	$\frac{2.5R}{3/8}$	4	28	24
9G15N3-398	soucoupe de whiteware	$\frac{2.5R}{3/6}$	0	25	25
9G15L3	hollowware de whiteware	$\frac{2.5R}{3/6}$	8	38	30
9G15N3-397	soucoupe de whiteware	$\frac{2.5R}{3/6}$	0	31	31
9G22L2-38	assiette de whiteware	$\frac{2.5R}{3/8}$	8	43	35
3T30F1-11	soucoupe de whiteware	$\frac{2.5R}{3/8}$	0	38	38
9G15D3-29	théière de whiteware	$\frac{7.5RP}{3/6}$	1	53	52
9G5M3-108	assiette de whiteware	$\frac{25R}{3/6}$	0	64	64

Tableau 4
Détermination de la teneur en chrome de tessons renfermant des pigments
pourpres à peinture sous couverte

Numéro de l'échantillon	Description du tesson	Couleur de Munsell	Teneur en chrome $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		Différence
			Zone non colorée	Zone colorée en pourpre	
2E17C2-51	soucoupe de pearlware	$\frac{7.5\text{RP}}{2/2}$	0	0	0
2E23D16-5	soucoupe de pearlware	$\frac{10\text{R}}{3/4}$	2	7	5
9G15H3-149	aiguière de whiteware	--	0	5	5
2E15C4-4	tesson de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	0	13	13
9G1B29-39	assiette de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	5	19	14
9G38A1-98	tesson de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/4}$	7	26	19
9G1B29-40	soucoupe de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	3	23	20
9G15A1-15	tesson de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	2	25	23
9G15C3-37	soucoupe de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	3	29	26
1K1P1-66	tasse de whiteware	$\frac{10\text{PB}}{3/6}$	0	29	29
9G32A1-34	assiette de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/4}$	0	35	35
9G5E1-18	soucoupe de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	0	51	51
9G13D1-11	tesson de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/4}$	3	66	63
9G7B3-81	plateau de whiteware	$\frac{5\text{RP}}{3/6}$	4	96	92



Figure 1. Assiette à décalcomanie verte



Figure 2. Soucoupe à décalcomanie pourpre



Figure 3. Assiette à décalcomanie rouge



Figure 4. Tasse de pearlware peinte à la main



Figure 5. Soucoupe imprimée

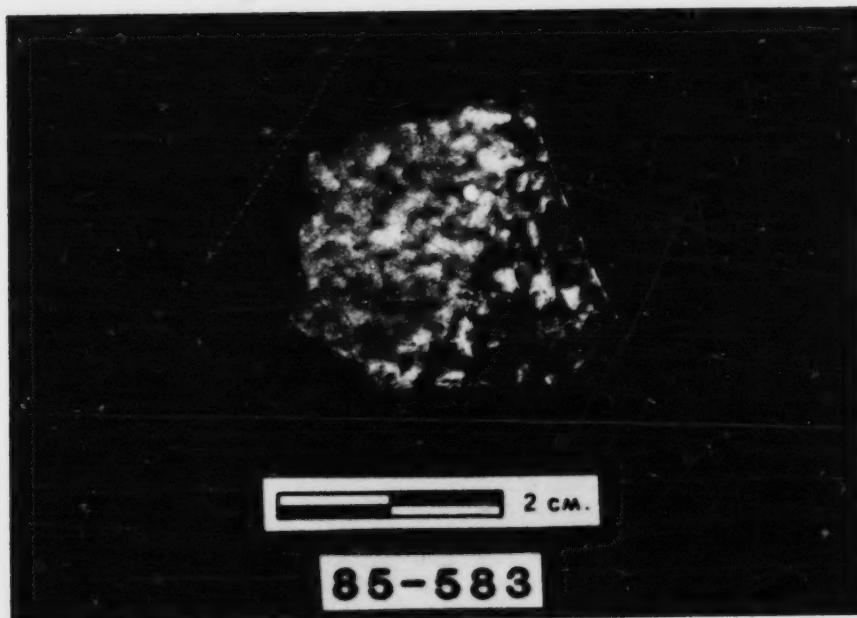


Figure 6. Hollowware peint par éponge



Figure 7. Photographie illustrant les trous forés sur les échantillons.



Figure 8. Photographie d'un tesson montrant les nombreux endroits de forage d'échantillon.

R61-9/260F

ISSN: 0228-1236

Publié en vertu de l'autorisation
du ministre de l'Environnement
©Ministère des Approvisionnements
et Services Canada 1988

Canada